

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-87118

(43)公開日 平成8年(1996)4月2日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 3 F 7/42

H 0 1 L 21/027

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/ 30

5 7 2 B

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全7頁)

(21)出願番号

特願平6-246712

(22)出願日

平成6年(1994)9月16日

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 臨屋 和正

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 小林 政一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 服部 平八

(54)【発明の名称】 レジスト剥離液組成物

(57)【要約】

【構成】 (a) N-アルキルアルカノールアミン50~
90重量%と(b)ジメチルスルホキシド及びN-メチ
ル-2-ピロリドンから選ばれる少なくとも1種50~
10重量%からなる組成物、及び前記組成物にさらに配
合剤を配合したレジスト剥離液組成物。

【効果】本発明のレジスト用剥離液組成物は、安全性、
剥離性、腐食防止性等の性質に優れ、しかも過酷な剥離
条件下においても安定に剥離作用を持続し、高品質の半
導体素子や液晶パネル素子を製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) N-アルキルアルカノールアミン50～90重量%と (b) ジメチルスルホキシド及びN-メチル-2-ピロリドンから選ばれる少なくとも1種50～10重量%を含有することを特徴とするレジスト剥離液組成物。

【請求項2】 (a) 成分がN-メチルエタノールアミン又はN-エチルエタノールアミンであることを特徴とする請求項1記載のレジスト剥離液組成物。

【請求項3】 (a) N-アルキルアルカノールアミン50～90重量%、(b) ジメチルスルホキシド及びN-メチル-2-ピロリドンから選ばれる少なくとも1種50～10重量%を含有してなるレジスト剥離液に配合剤1～20重量%を添加することを特徴とするレジスト剥離液組成物。

【請求項4】 配合剤が芳香族ヒドロキシ化合物、カルボキシル基含有有機化合物及びその無水物、並びにトリアゾール化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項4記載のレジスト剥離液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、レジスト剥離液組成物、さらに詳しくは、ICやLSI等の半導体素子或は液晶パネル素子の製造に好適に使用される、剥離性の高いレジスト剥離液組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子は、基板上に形成されたアルミニウム、銅、アルミニウム合金等の導電性金属膜やSiO₂膜等の絶縁膜上にホトレジストを均一に塗布し、それを露光および現像処理をしてレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして前記導電性金属膜や絶縁膜を選択的にエッチングし、微細回路を形成したのち、不要のレジスト層を剥離液で除去して製造されている。

【0003】 上記レジストを除去する剥離液として、従来、アルキルベンゼンスルホン酸にフェノール系化合物や塩素系溶剤を配合した酸性剥離液や水溶性有機アミンと各種有機溶剤とからなるアルカリ性剥離液が使用されてきた。前記酸性剥離液のアルキルベンゼンスルホン酸は基板の導電性金属膜等を腐食し易く、また配合成分のフェノール化合物は毒性があり、しかも塩素系溶剤は環境汚染となる等、作業性、環境問題、基板の腐食性等に問題があり、水溶性有機アミン、特にモノエタノールアミンを必須成分とするアルカリ性剥離液が多く使用されるようになった。そのため多くの研究がなされ、様々な剥離液が提案がされている。例えば米国特許第4,617,251号明細書には、(a) モノエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール等の有機アミン類と(b) N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンより選ばれる少な

チルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、カルビトールアセテート、メトキシアセトキシプロパン等の有機極性溶媒の2成分からなるレジスト剥離液が、特開昭62-49355号公報には、(a) モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン又はエチレンジアミンのエチレンオキサイド付加物等のアルキレンポリアミン、(b) スルホラン等のスルホン化合物、(c) ジエチレングリコールモノエチルエーテル、10 ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールモノアルキルエーテルを特定割合で配合した剥離液が、特開昭63-208043号公報には、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンとモノエタノールアミン、ジエタノールアミン等の水溶性有機アミンを含有したポジ型レジスト用水溶性剥離液が、特開昭63-231343号公報には、(a) モノエタノールアミン、エチレンジアミン、ビペリジン、ベンジルアミン等のアミン類、(b) ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の極性溶媒、(c) 界面活性剤からなるレジストパターンの剥離液が、特開昭64-42653号公報には、(a) ジメチルスルホキシド、(b) ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、 γ -ブチロラクトン及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの中から選ばれた少なくとも1種、(c) モノエタノールアミン等の含窒素有機ヒドロキシル化合物を特定の割合で配合したポジ型ホトレジスト用剥離剤が提案されている。これらの剥離液は安全性、作業性、レジスト剥離性、アッショング、イオン注入法やプラズマ処理等で異常硬化・変質したレジスト膜の剥離性、導電性金属膜の腐食防止性等に優れた特性を示す。
30 【0004】 しかしながら、最近の半導体デバイスや液晶デバイスの製造においては、剥離液が110～130℃の高温に保持される過酷な条件下で使用されることが発生し、前記モノエタノールアミンを必須成分とする剥離液では、前記条件での剥離処理を行うと、処理後のアセトンやメチルエチルケトン等の極性溶媒によるリンス工程で不溶物が析出し、それが導電性金属膜の上に微粒子として付着し、半導体デバイスや液晶デバイスの作成に大きな支障をきたし、高品質のデバイスを歩留まりよく製造することができないという問題があった。また、モノエタノールアミンを使用しないトリエタノールアミンを必須の成分とするアルカリ性剥離液が特開平4-305653号公報で提案されているが、該剥離液は剥離作用が劣り、1.0 μm以下の微細なパターンの形成が困難で、高度化した半導体デバイスや液晶デバイスの製造に使用できない。また特開昭64-81949号公報には、(a) γ -ブチロラクトン、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンより選ばれる少な

くとも1種と(b)N-n-ブチルエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、2-エチルアミノエタノールなどのアミノアルコール類と(c)水を含有するホトレジスト剥離液が、さらに特開昭64-81950号公報には、(a)ジメチルスルホキシドと(b)N-n-ブチルエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、2-エチルアミノエタノールなどのアミノアルコール類と(c)水を含有するホトレジスト剥離液が提案されている。これらの特開昭64-81949号公報、特開昭64-81950号公報の(a)、(b)、(c)成分の配合割合は、(a)成分30wt%以上、(b)成分1~50wt%及び(c)成分5~60wt%であり、いずれも水を含有し導電性金属膜を腐食するという欠点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】こうした現状に鑑み、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、N-アルキルアルカノールアミンと特定の有機溶媒からなる溶液を剥離液として使用することにより、高温の過酷な剥離処理であっても不溶物の析出がなく、微粒子の基板への付着の少ないレジスト剥離液組成物が得られることを見出し、本発明を完成したものである。

【0006】すなわち、本発明は、作業性、安全上の問題がなく、ポジ型及びネガ型レジストの両方に使用可能で、剥離性、腐食防止性の高いレジスト剥離液組成物を提供することを目的とする。

【0007】また、本発明は、過酷な使用条件下でも基板に微粒子を付着させることの少ないレジスト剥離液組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、(a)N-アルキルアルカノールアミン50~90重量%と(b)ジメチルスルホキシド及びN-メチル-2-ピロリドンから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とするレジスト剥離液組成物に係る。

【0009】上述のとおり本発明の剥離液組成物は(a)N-アルキルアルカノールアミンを必須成分とし、これに(b)ジメチルスルホキシド及びN-メチル-2-ピロリドンから選ばれる少なくとも1種を含有せしめた熱安定性の向上した剥離液組成物である。前記剥離液組成物にはさらに(c)芳香族ヒドロキシ化合物、(d)カルボキシル基含有有機化合物及びその無水物、並びに(e)トリアゾール化合物の配合剤の単独、又は2種以上を組合せて含有させることができる。この配合剤の配合により剥離性、剥離安定性、及び防食性、特に水洗リソス処理の際の防食性が一層向上する。また、界面活性剤等の他の添加剤も本発明の剥離液組成物を変質しない範囲内で添加することもできる。

【0010】上記(a)成分は、本発明の剥離液組成物において、剥離性、過酷な使用条件下で基板に微粒子を

付着させることのない性能を有する化合物であって、具体的にはN-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン等が挙げられ、特にN-メチルエタノールアミン及びN-エチルエタノールアミンが好ましい。

【0011】上記(b)成分は、(a)成分と混和性に優れ、(a)成分と混合することにより、腐食防止性に寄与する。

【0012】配合剤の(c)成分としては、クレゾール、キシレノール、ビロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、サリチルアルコール、p-ヒドロキシベンジルアルコール、o-ヒドロキシベンジルアルコール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、ジアミノフェノール、アミノレゾルシノール、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸等を挙げることができ、中でもビロカテコールが好適である。これらの化合物の単独、又は2種以上を組合せて配合できる。

【0013】また、配合剤の(d)成分としては、有機カルボン酸又はそれらの酸無水物であって、具体例には蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸、フタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、無水酢酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、サリチル酸等を挙げができる。好ましいカルボキシル基含有有機化合物としては、蟻酸、フタル酸、安息香酸、無水フタル酸、及びサリチル酸があり、特にフタル酸、無水フタル酸及びサリチル酸が好適である。これらの化合物の単独、又は2種以上を組合せて配合できる。

【0014】さらに、配合剤の(e)成分としては、例えばベンゾトリアゾール、o-トリルトリアゾール、m-トリルトリアゾール、p-トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール等を挙げることができ、中でもベンゾトリアゾールが好適である。これらの化合物の単独、又は2種以上を組合せて配合できる。これらの配合剤を(a)成分及び(b)成分に加えて配合させることにより、剥離性、剥離安定性、及び防食性が一段と向上する。したがって、用いるレジスト組成物、剥離温度等の剥離条件、アッキング、イオン注入、プラズマ処理等によるレジスト変質膜の生成条件、又はのちのリソス処理条件等に応じて適宜組合せて用いることができる。特に剥離処理のあとに水洗リソス処理を行う場合、基板が腐食されやすいのでこのような配合剤を用いるの

が好ましい。

【0015】本発明の剥離液組成物は上記各成分を以下の配合割合で配合する。すなわち、

【0016】(i) (a) 成分と (b) 成分の2成分系の場合、(a) 成分50～90重量%、好ましくは60～90重量%、(b) 成分50～10重量%、好ましくは40～10重量%；

【0017】(i i) (a) 成分と (b) 成分と (c)、(d) 又は (e) 成分からなる3成分系の場合、(i) の2成分系のレジスト剥離液に、(c)、(d) 又は (e) 成分1～20重量%、好ましくは1～10重量%；

【0018】(i i i) (a) 成分と (b) 成分と (c) 又は (d) 成分と (e) 成分からなる4成分系の場合、(i) の2成分系のレジスト剥離液に、(c) 又は (d) 成分1～20重量%、好ましくは1～10重量%、及び (e) 成分0.2～5重量%、好ましくは0.5～2重量%；

【0019】(i v) (a) 成分と (b) 成分と (c) 成分と (d) 成分からなる4成分系の場合、(i) の2成分系のレジスト剥離液に、(c) 成分1～20重量%、好ましくは1～10重量%、及び (d) 成分1～20重量%、好ましくは1～10重量%；

【0020】(v) (a) 成分と (b) 成分と (c) 成分と (d) 成分と (e) 成分からなる5成分系の場合、(i) の2成分系のレジスト剥離液に、(c) 成分1～20重量%、好ましくは1～10重量%、(d) 成分1～20重量%、好ましくは1～10重量%、及び (e) 成分0.2～5重量%、好ましくは0.5～2重量%；

【0021】配合割合が上記範囲を逸脱すると、剥離性、剥離安定性、防食性等が劣るため各成分を上記範囲で配合するのが肝要である。

【0022】本発明の剥離液組成物は、基板上に形成されたレジスト膜に対して60～130℃の温度で接触させて使用されるが、特に110～130℃の温度で長時間、例えば約1日、接触させて使用してもリンス工程で不溶物が析出しにくいため、それが微粒子となって基板に付着することが少なく、過酷な条件下での剥離処理に特に有効である。

【0023】また、本発明のレジスト剥離液組成物は、ネガ型及びポジ型レジストを含めてアルカリ水溶液を用いて現像できるレジストに有用に利用できる。前記レジストとしては、(i) ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型レジスト、(i i) 露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、(i i i) 露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型レジスト、及び(i v) 光により酸

を発生する化合物、架橋剤及びアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型レジスト等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0024】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0025】

【実施例】

実施例1～3

10 シリコンウェーハ上にナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなるポジ型レジストであるO F P R - 800 (東京応化工業社製) をスピナーラー塗布して、110℃にて、90秒間のプレペークを施し、膜厚で1.26μmのレジスト層を形成した。このレジスト層をN S R - 1505G7E (ニコン社製) を用いてマスクパターンを介して、露光し、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像し、レジストパターンを形成した。次いで、140℃で300秒間のポストペークを行った。

20 【0026】上記レジストパターンを有するシリコンウェーハを表1に示す組成であって、120℃で24時間保持したレジスト用剥離液組成物に、10分間浸漬し、剥離処理を行った。前記剥離処理した基板をアセトンに3分間浸漬し、リンス処理を行ったのち水洗し、乾燥した。得られたシリコンウェーハの表面に付着した微粒子の数を表面検査装置W I S - 850 (キヤノン社製) を用いて測定した。その結果を表1に示す。

【0027】別に、剥離液による基板の腐食を調べるために10,000Åの厚さのアルミニウムパターンを有

30 するシリコンウェーハを表1に示す組成の剥離液中に90℃で浸漬し、アルミニウムパターンの腐食速度を浸漬時間(分)とアルミニウムの腐食量(mA)から算出した。これを腐食速度Aとする。また、水洗リンス処理の際の基板の腐食を調べるために強制試験として、10,000Åのアルミニウムパターンを有するシリコンウェーハを表1に示す組成の剥離液10重量%を含有する水溶液に40℃にて、20分間浸漬し、アルミニウムパターンの腐食速度を浸漬時間(分)とアルミニウムの腐食量(mA)から算出した。これを腐食速度Bとする。これらの結果を表1に示す。

【0028】なお、上記剥離液組成物によるレジスト膜の剥離性については、モノエタノールアミンを含有する剥離液とほぼ同様の効果を奏した。

【0029】実施例4～6

実施例1におけるリンス液をメチルエチルケトンに代え、剥離液を表1に示す組成にした以外は、実施例1と同様にして、シリコンウェーハ表面に付着した微粒子の数を測定した。また、腐食速度A、腐食速度Bについても実施例1と同様に算出した。それらの結果を表1に示す。

7

【0030】なお、レジスト膜の剥離性については、モノエタノールアミンを含有する剥離液とほぼ同様であった。

【0031】比較例1～3

実施例1において、剥離液を表1の比較例1～3に示す組成に代えた以外は実施例1と同様にして、シリコンウェーハ表面に付着した微粒子の数を測定した。また、腐食速度A、腐食速度Bについても実施例1と同様に算出した。それらの結果を表1に示す。

*

8

* 【0032】比較例4～6

実施例4において、剥離液を表1の比較例4～6に示す組成に代えた以外は実施例4と同様にして、シリコンウェーハ表面に付着した微粒子の数を測定した。また、腐食速度A、腐食速度Bについても実施例1と同様に算出した。それらの結果を表1に示す。

【0033】

【表1】

		レジスト剥離液の組成 (重量部)	リンス液	微粒子 の数	腐食速度A (mÅ/分)	腐食速度B (mÅ/分)
実 施 例	1	N-メチルエタノールアミン:DMSO(60:40)	アセトン	103	0	250
	2	N-メチルエタノールアミン:NMP(60:40)	アセトン	89	0	270
	3	N-メチルエタノールアミン:DMSO(70:30)	アセトン	113	0	260
	4	N-エチルエタノールアミン:DMSO(80:20)	メチルエチルケトン	99	0	250
	5	N-エチルエタノールアミン:NMP(70:30)	メチルエチルケトン	107	0	270
	6	N-プロピルエタノールアミン:DMSO(70:30)	アセトン	121	0	260
比 較 例	1	モノエタノールアミン:DMSO(60:40)	アセトン	2053	0	290
	2	N-メチルエタノールアミン:DMSO:水(40:40:20)	アセトン	191	420	280
	3	N-メチルエタノールアミン:NMP:水(20:50:30)	アセトン	109	500	270
	4	モノエタノールアミン:DMSO(70:30)	メチルエチルケトン	3070	0	270
	5	モノエタノールアミン:NMP(30:70)	メチルエチルケトン	2031	0	260
	6	N-エチルエタノールアミン:DMSO:水(30:40:30);	メチルエチルケトン	120	530	270

註) DMSO:ジメチルスルホキシド

NMP:N-メチル-2-ピロリドン

【0034】実施例7～12

実施例1において、剥離液を表2に示す組成に代えた以外は実施例1と同様にして、シリコンウェーハ表面に付着した微粒子の数を測定した。また、実施例1と同様にして腐食速度Aと腐食速度Bを調べた。その結果を表2

に示す。

【0035】なお、レジスト膜の剥離性については、モノエタノールアミンを含有する剥離液とほぼ同様であった。

【0036】

【表2】

9

10

レジスト剥離液の組成		配合剤の種類と添加量 (重量%)	リンス液 微粒子 の数	腐食速度A (mA/分)	腐食速度B (mA/分)
	(重量部)				
7	N-メチルエタノールアミン:DMSO (70:30)	ピロカテコール (5%)	アセトン	106	0
8	N-メチルエタノールアミン:NMP (60:40)	フタル酸 (5%)	アセトン	111	0
9	N-メチルエタノールアミン:DMSO (70:30)	ベンゾトリアゾール (2%)	アセトン	93	0
実施例 10	N-エチルエタノールアミン:NMP (80:20)	ピロカテコール(3%) ベンゾトリアゾール(1%)	アセトン	121	0
11	N-エチルエタノールアミン:NMP (70:30)	ピロカテコール(3%) 無水フタル酸(3%)	アセトン	98	0
12	N-メチルエタノールアミン:DMSO (70:30)	ピロカテコール(5%) 無水フタル酸(2%) ベンゾトリアゾール(1%)	アセトン	113	0
				15	

註) DMSO:ジメチルスルホキシド

NMP:N-メチル-2-ピロリドン

【0037】比較例7~12

実施例1において、剥離液を表3に示す組成に代えた以外は実施例1と同様にして、シリコンウェーハ表面に付

着した微粒子の数を測定した。また、実施例1と同様にして腐食速度Aと腐食速度Bを調べた。その結果を表3に示す。

【0038】

【表3】

		レジスト剥離液の組成		リンス液	微粒子 の数	腐食速度A (m Å/分)	腐食速度B (m Å/分)
		(重量部)					
比 較 例	7	モノエタノールアミン:DMSO (70:30)	ピロカテコール (5%)	アセトン	2570	0	15
	8	モノエタノールアミン:DMSO (80:20)	無水フタル酸 (3%)	アセトン	2920	0	22
	9	モノエタノールアミン:DMSO (70:30)	ベンゾトリアゾール (2%)	アセトン	3016	0	20
	10	モノエタノールアミン:NMP (60:40)	ピロカテコール(5%) ベンゾトリアゾール(1%)	アセトン	2783	0	16
	11	モノエタノールアミン:NMP (70:30)	ピロカテコール(3%) 無水フタル酸(2%)	アセトン	2030	0	25
	12	モノエタノールアミン:DMSO (70:30)	ピロカテコール(5%) 無水フタル酸(2%) カルボキシベンゾ トリアゾール(1%)	アセトン	1922	0	17

註) DMSO:ジメチルスルホキシド

NMP:N-メチル-2-ピロリドン

【0039】上記表1、2に示すように本発明のレジスト剥離液組成物を用いた剥離処理ではリンス処理後に基板に付着する微粒子の数は100以下と少なく、しかも基板の腐食もない。一方、表3に示すようにモノエタノールアミンを必須成分とする従来の剥離液では微粒子の数が2000を超えるデバイス製造の歩留まりが悪かつ

た。また、N-アルキルアルカノールアミンを用いても水を併用すると基板に腐食が現れた。

【0040】

【発明の効果】本発明のレジスト剥離液組成物は、安全性、剥離性、腐食防止性等の性質に優れ、しかも過酷な剥離条件下においても安定に剥離作用を持続でき、その上基板を腐食することができるので高品質の半導体素子や液晶パネル素子を製造できる。